

# ТЕРМОДИНАМИКА И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ГОМО- И ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА(II) С ГИСТИДИНОМ, МЕТИОНИНОМ И ЦИСТЕИНОМ

Гилязетдинов Э.М., Штырлин В.Г., Серов Н.Ю., Романова Л.А.,  
Бухаров М.С.

*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского федерального  
университета, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18  
e-mail: egilyaze@gmail.com*

С целью выявления роли природы металлов и лигандов в процессах молекулярного распознавания в биологических системах, включая взаимодействия металлофермент-субстрат и металл-биомолекула, необходимы сравнительные исследования стереоселективных эффектов комплексообразования как в рядах биолигандов, так и в рядах биометаллов. Для достижения этой цели полезно сопоставить стереоселективность образования различных аминокислотных и олигопептидных комплексов в ряду соседних металлов: никель – медь – цинк, – соединения последнего из которых наименее изучены и составили предмет данного исследования. В настоящей работе методом рН-метрии в сочетании с математическим моделированием по новой программе STALABS исследована термодинамика гомо- и гетеролигандного комплексообразования в бинарных и тройных системах цинк(II) – *L/D/DL*-аминокислоты (гистидин, HisH; метионин, MetH; цистеин, CysH<sub>2</sub>). Наиболее значительные стереоселективные эффекты обнаружены в образовании гетеролигандных комплексов Zn(His)(Met) и Zn(His)(Cys)<sup>-</sup> с доминированием *мезо*-форм (*DL*). Этот факт указывает на эффективное взаимодействие «мягкой» тиометильной или тиольной группы лиганда с «мягким» ионом цинка. Согласно квантово-химическим расчетам структур комплексов Zn(His)(Met) и Zn(His)(Cys)<sup>-</sup> в оболочке из 10 молекул воды методом DFT по программе GAMESS на уровне CAM-B3LYP/TZVP, с учетом дополнительного эффекта растворителя в континуальной модели (С-PCM), наиболее выгодными действительно оказываются *мезо*-формы, в которых атом серы Met<sup>-</sup> или Cys<sup>2-</sup> и атом азота имидазольного фрагмента расположены в *транс*-положении друг к другу. Такое расположение благоприятствует *d*- $\pi$  взаимодействию с переносом электронной плотности с *p*-орбитали донорного атома серы через *d*-орбиталь центрального иона на  $\pi$ -акцепторную систему имидазольного кольца. Обсуждается совокупность факторов, контролирующих стереоселективность образования данных и других аминокислотных комплексов цинка(II), изученных ранее.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-33-00674.